

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-254513

(P2000-254513A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
B 0 1 J 31/14		B 0 1 J 31/14	Z 4 G 0 6 9
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	4 J 0 3 6
73/10		73/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-59915

(22) 出願日 平成11年3月8日 (1999.3.8)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 郷 義孝

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 三宅 澄也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内F ターム (参考) 4G069 AA08 AA09 BA21A BA21B
BA21C BB18A BB18B BB18C
CB25 DA02 FC02 FC08 FC10
4J036 AA01 DA10 DB15 FB07 FB14
GA01

(54) 【発明の名称】 潜伏性触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 常温においては触媒作用を発現することなく、長期間にわたって樹脂組成物を安定に保存することが可能であり、成形時に加熱すると優れた触媒作用を発揮して、良好な硬化性及び高品質の成形品を与えることのできる潜伏性触媒を、穏和な条件下で安価な原料から高収率で製造する。

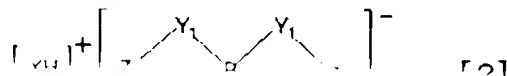
【解決手段】 第3アミンまたは複素環式含窒素化合物 (A)、一般式 [1] で示される、分子内に放出しうるホ

マプロトン（ホ）を少なくとも2個以上分子内に有するn個（nは2以上の整数）のプロトン供与体（B）、および、ホウ酸（C）を溶媒中で反応させ、一般式 [2] で表される潜伏性触媒（D）を製造する。

【化1】



【化2】



1

2

【特許請求の範囲】

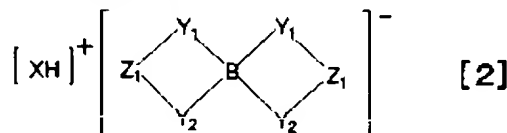
【請求項1】 第3アミンまたは複素環式含窒素化合物（A）、一般式〔1〕で示される、分子外に放出しうるプロトンを少なくとも2個以上分子内に有するn価（nは2以上の整数）のプロトン供与体（B）、および、ホウ酸（C）を溶媒中で反応させることを特徴とする、一*

* 図式〔2〕で表される潜伏性腫瘍（D）の製造方法。

【化1】



【化2】



式中、Zは、置換基 Y_1 、 Y_2 を有する有機基である。 Y_1 、 Y_2 は、1価のプロトン供与性置換基かプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の置換基 Y_1 、 Y_2 がホウ素原子と結台して、キレート構造を形成しうるものである。また、Xは、第3アミンまたは複素環式含窒素化合物を表す。

【請求項 2】 一般式〔1〕で示される、分子外に放出しうるプロトンを少なくとも 2 個以上分子内に有する n 価 (n は 2 以上の整数) のプロトン供与体 (B) と有機酸 (C) とを、両者を均一に溶解させ得る溶媒中で反応させ、さらにこれに第 3 アミンまたは複素環式含窒素化合物 (A) を反応させることを特徴とする、一般式

〔2〕で表される潜伏性腫瘍（D）の製造方法。

【請求項3】 一般式〔1〕で表されるプロトン供与体（B）が、分子内にカルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族カルボン酸、分子内にカルボキシル基を少なくとも1個と水酸基を少なくとも1個有する芳香族カルボン酸、または分子内に少なくとも2個の水酸基を有し、カルボキシル基を有さないフェノール化合物からなる群より選ばれたものであることを特徴とする。請求項1もしくは請求項2記載の増粘性触媒の製造方法。

【請求項4】 反応溶媒が、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、非フロトン性極性溶媒、および水から選ばれた1種、またはこれらを含む混合溶媒であることを特徴とする、請求項1もしくは請求項2記載の潜伏性触媒の製造方法。

【請求項5】 一般式〔1〕で表されるプロトン供与体（B）の、ホウ酸（C）に対するモル比xが、 $0.9 < x < 1.2$ 第3アミンまたは複素環式含窒素化合物（A）の、ホウ酸（C）に対するモル比yが、 $0.9 < y$

Figure 1. The effect of the concentration of the *Agrobacterium* suspension on the transformation efficiency of *Agrobacterium* strains. The number of transformed cells was determined by the number of colonies obtained on the selective medium. The results are the mean of three independent experiments. Error bars represent the standard deviation.

【[說明書詳細說明](#)】

100012

【発明の属する技術分野】本発明は、熱硬化性樹脂の増粘剤に関するものである。

脂に配合し、常温においては触媒作用を発現することなく、長期にわたって樹脂組成物を安定に保存することが可能であり、成形時に加熱したときには優れた触媒作用を発揮し、良好な成形性及び高品質の成形品を与えることができる潜伏性触媒を、安価な原料から穏和な条件下において製造する方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、常温のような比較的低温では樹脂の硬化反応を進行させず、成形時に加熱された際のみ硬化反応を促進する、いわゆる潜伏性触媒を開発するための多くの研究がなされている。代表的な潜伏性触媒として、触媒の活性点をイオン対化して潜在化するオニウム塩類があり、これらは低温では活性を示さず、高温では速やかに活性化して、樹脂の硬化反応を促進する。オニウム塩系潜伏性触媒の中でも、非ハロゲン系のアンモニウムボレート、ホスホニウムボレート等は、樹脂の高気特性を損なうことなく、高度な潜伏性を発現することができ有用である。しかし、これらのオニウムボレート塩系触媒は、それを構成するカチオン部、アニオン部ともに高価な原料であるため、触媒コストが全体に高くなる問題があった。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、常温においては触媒作用を発現することなく、長期間にわたって樹脂組成物を安定に保存することが可能であり、成形時に加熱すると優れた触媒作用を発揮して、良好な硬化性及び高品質の成形品を与えることができる潜伏性触媒を、穏和な条件下で安価な原料から高収率で製造することを目的としたものである。

【 0 0 0 4 】

[illegible]

(4)

特開2000-254513

5

有さないフェノール化合物の例としては、カテコール、レゾルシノール、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ビフェノール等を挙げることができる。

【0015】本発明においては、先ず、一般式〔1〕で表されるプロトン供与体(B)とホウ酸(C)とを溶解しプロトンが解離可能な溶媒中に、両者を均一に溶解させる。この時、プロトン供与体(B)がプロトンを放出して、ホウ酸(C)のホウ素原子とキレート構造を形成し、強酸性の安定な1価のボレート陰イオン錯体が形成される。次いで、これに塩基性の第3アミンまたは複素環式含窒素化合物を反応させて、中和することにより、一般式〔2〕で表される潜伏性触媒(D)が得られる。

【0016】尚、2種類以上のプロトン供与体(B)を混合して用いることも可能で、その場合、生成した潜伏性触媒(D)は、一般式〔1〕における2組の Y_1-Z_1 、 $-Y_2$ が異なる構造を有するオニウムボレート、または異なる構造を有するオニウムボレートと同じ構造を有するオニウムボレートの混合物となる。また、第3アミンまたは複素環式含窒素化合物(A)についても、2種類以上を混合して用いることが可能で、その場合は、オニウム基とボレート基の組み合わせの異なる、オニウムボレートの混合物となる。

【0017】この反応は、室温程度の比較的穏和な条件下においても、速やかに反応を進行させることが可能であり、また反応の制御の面からも有利である。また、ボレート側の原料として安価なホウ酸およびプロトン供与体を用い、オニウム側原料にも、汎用で比較的安価な第3アミン化合物または複素環式含窒素化合物を使用し、さらに生成物が高収率で得られるため、コスト面においても有利である。

【0018】本発明による潜伏性触媒の製造方法に用いる溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、非プロトン性極性溶媒、水等の極性溶媒が好ましく、さらには上記の溶媒同士や上記の溶媒と他の有機溶媒の均一混合溶媒も用いることができる。

【0019】これら溶媒の具体的な例としては、アルコール系溶媒では、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメチル)エタノール、2-エトキシエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等を挙

6

ルホスホアミド、スルホラン等を挙げることができる。本発明ではこれら溶媒を特に好ましく用いることができるが、これらのみに限定されるものではない。

【0020】本発明の方法を実施する際の反応条件としては、原料、溶媒、仕込量等の条件により異なるが、一般的な例について記すと、プロトン供与体(B)のホウ酸(C)に対する比率xは、モル比で、 $0.9 < x < 1.2$ の範囲であり、かつ第3アミンまたは複素環式含窒素化合物(A)のホウ酸(C)に対する比率yが、モル比で、 $0.9 < y < 1.2$ の範囲で仕込むのが好ましい。

【0021】また、溶媒に対する固形分の濃度としては、1~30wt%の範囲、好ましくは5~20wt%の範囲で仕込み、0~100℃程度の範囲の温度で、0.5~2時間程度反応を行なう。

【0022】反応液から目的の触媒であるオニウムボレートを回収するには、冷却し析出してくる結晶を濾過する方法が一般に採られるが、さらに反応液に水や2-プロパノール等アルコール系の貧溶媒を加えて沈殿・析出させることにより、さらに収率を上げることも可能である。回収したオニウムボレートは、用途により微量の不純物の存在が問題となる場合には、さらに、有機溶媒や純水での洗浄等により、所望の純度の製品を調製することができ。

【0023】本発明の一般式〔2〕で表されるオニウムボレートからなる潜伏性触媒は、熱硬化性樹脂に配合された場合、常温においては触媒活性を示さないで、熱硬化性樹脂の硬化反応が進むことなく、成形時の高温において触媒活性が発現し、しかも一度発現すると従来の硬化促進剤よりも強い触媒活性を示して、熱硬化性樹脂を高度に硬化させることができる。

【0024】本発明のオニウムボレートからなる潜伏性触媒は、該潜伏性触媒によって硬化反応が促進されるすべての熱硬化性樹脂に対して有効であるが、従来より第3アミンやアンモニウム塩系触媒が有効である熱硬化性樹脂に対して特に有効である。このような熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、特にポリアミン、フェノール樹脂またはカルボン酸無水物硬化剤を含むエポキシ樹脂や、マレイミド系樹脂を挙げることができる。これらの樹脂以外にも、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、アクリレート樹脂、アルケン樹脂などを挙げることができる。



【0025】

【0026】(実施例1) 200gの容量の反応容器にセリチルアルコールを50gに攪拌装置を取り付け、ホウ酸1.2g(0.020mmol)、セリチル醇5.52g(0.040mmol)を投入し、攪拌しながら70℃で1時間反応させた。反応液を冷却し、有機溶媒を加えて沈殿・析出させた。析出した触媒を濾過し、乾燥させた。

(5)

特開2000-254513

7

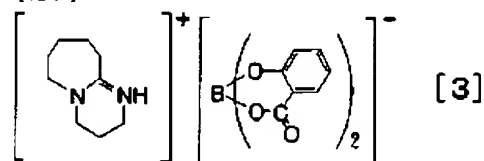
で 37.8 g のメタノールと 37.8 g の純水の混合溶媒に、30.4 g (0.20 mol) の 1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセ-7-エンを均一に溶解した溶液を、攪拌下のフラスコ中に 1 時間かけて滴下した。析出した白色結晶を濾過した後、1000 ml の冷水で洗浄、乾燥し白色結晶 80.3 g (収率 92%) を得た。

【0027】得られた白色結晶のコフラーベンチ法による融点は、128~130℃であった。分析により、目的の 1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセニウムビスサリチラトオレート(式[3]、DBU-BSAと略す)が合成されたことを確認した。

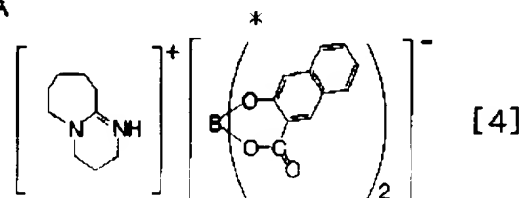
【0028】また、DBU-BSA についての、示差走査熱量分析(DSC、窒素気流下 10℃/分で昇温)の結果を図 1 に、また、¹H-NMR による測定結果を図 2 に示した。示差走査熱量分析の結果では、129℃の単一の鋭い融解吸熱ピークを示した。また、NMR による測定では、目的の塩の生成を示すピークシフトが観測された。

【0029】

【化3】



DBU-BSA



DBU-BHNA

【0033】(実施例3) 2000 ml の 3 つ口セパラルフラスコに攪拌装置を取り付け、ホウ酸 12.4 g (0.20 mol)、2,3-ジヒドロキシナフタレン 64.1 g (0.40 mol)、メタノール 276 g、および純水 248 g を仕込み、室温で約 30 分攪拌を続け均一に溶解した。次いで、37.8 g のメタノールと 37.8 g の純水の混合溶媒に、30.4 g (0.20 mol) の

8

* 【0030】(実施例2) 2000 ml の 3 つ口セパラルフラスコに攪拌装置を取り付け、ホウ酸 12.4 g (0.20 mol)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 75.3 g (0.40 mol)、メチルセルソルブ 276 g、および純水 248 g を仕込み、室温で約 30 分攪拌を続け均一に溶解した。次いで、37.8 g のメタノールと 37.8 g の純水の混合溶媒に、30.4 g (0.20 mol) の 1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセ-7-エンを均一に溶解した溶液を、攪拌下のフラスコ中に 1 時間かけて滴下した。析出した黄色結晶を濾過した後、1000 ml の冷水で洗浄、乾燥し黄色結晶 100.7 g (収率 94%) を得た。

【0031】得られた黄色結晶のコフラーベンチ法による融点は、173~175℃であった。分析により、目的の 1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセニウムビス(3-オキシ-2-ナフトエート)オレート(式[4]、DBU-BHNAと略す)が合成されたことを確認した。

【0032】

20 【化4】

0 ml の冷水で洗浄、乾燥し白色結晶 91.3 g (収率 95%) を得た。

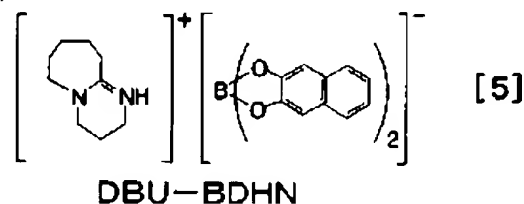
【0034】得られた白色結晶のコフラーベンチ法による融点は、187~189℃であった。分析により、目的の 1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセニウムビス(2,3-ジヒドロキシナフタレン)オレート(式[5]、DBU-BDHNと略す)が合成されたことを確

(6)

特開2000-254513

9

10



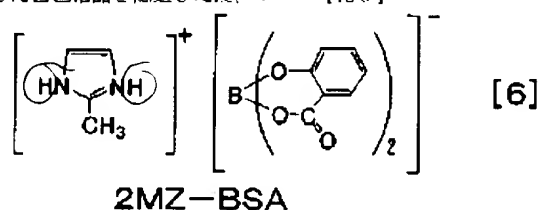
【0036】（実施例4）2000mlの3つ口セパラ
ブルフラスコに攪拌装置を取り付け、ホウ酸12.4g
（0.20mol）、サリチル酸55.2g（0.40mol）、メタノール276g、および純水248gを仕
込み、室温で約30分攪拌を続け均一溶解した。次い
で、378gのメタノールと378gの純水の混合溶媒
に、16.4g（0.20mol）の2-メチルイミダゾ
ールを均一に溶解した溶液を、攪拌下のフラスコ中に1
時間かけて滴下した。析出した白色結晶を濾過した後、*

*1000mlの冷水で洗浄、乾燥し白色結晶66.0g
（収率90%）を得た。

【0037】得られた白色結晶のコフラーベンチ法によ
る融点は、121~124℃であった。分析により、目
的の2-メチルイミダゾリウムビスサリチラトホレ
ート（式[6]、2MZ-BSAと略す）が合成されたことを
確認した。

【0038】

【化6】



1, 2 and 9

~~XXXXXXXXXX~~
~~XXXXXXXXXX~~ 1617 ~~XXXXXXXXXX~~

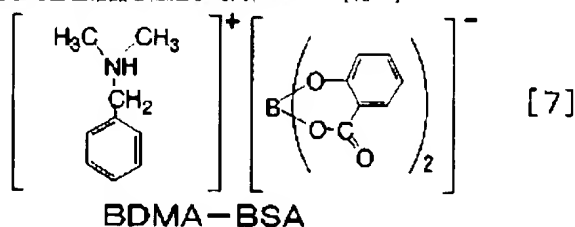
【0039】（実施例5）2000mlの3つ口セパラ
ブルフラスコに攪拌装置を取り付け、ホウ酸12.4g
（0.20mol）、サリチル酸55.2g（0.40mol）、メタノール276g、および純水248gを仕
込み、室温で約30分攪拌を続け均一溶解した。次い
で、378gのメタノールと378gの純水の混合溶媒
に、27.0g（0.20mol）のベンジルジメチルア
ミンを均一に溶解した溶液を、攪拌下のフラスコ中に1
時間かけて滴下した。析出した白色結晶を濾過した後、*

*1000mlの冷水で洗浄、乾燥し白色結晶76.3g
（収率91%）を得た。

【0040】得られた白色結晶のコフラーベンチ法によ
る融点は、121~124℃であった。分析により、目
的のベンジルジメチルアンモニウムビスサリチラトホレ
ート（式[7]、BDMA-BSAと略す）が合成されたことを確認した。

【0041】

【化7】



【0042】実施例1~5の反応条件、収率、融点、お

とが合成可能なのことが分かる。

(7)

特開2000-254513

11

12

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
原料	サリチル酸	3-ヒドロキシ-2-ナフト エノール	1,3-ジヒドロキシナフ タレン	サリチル酸	サリチル酸
	ホウ酸	ホウ酸	ホウ酸	ホウ酸	ホウ酸
	DBU [*]	DBU [*]	DBU [*]	1-メチル-3-エチルイミダゾール	ベンジルジメチルアミン
反応溶媒	メタノール/水	MCSE ^{**} /メタノール/水	メタノール/水	メタノール/水	メタノール/水
反応温度 (°C)	室温	室温	室温	室温	室温
反応時間 (h r)	1	1	1	1	1
収率 (%)	92	94	91	89	93
融点 (°C)	128~130	173~175	187~189	111~114	121~124
元素分析値 (%) ^{***}					
C	62.9 (63.32)	68.9 (69.42)	72.1 (72.51)	58.7 (59.05)	63.3 (63.76)
H	5.8 (5.78)	5.5 (5.45)	6.1 (6.08)	4.3 (4.13)	5.2 (5.12)
O	22.4 (22.00)	18.2 (17.90)	13.5 (13.32)	26.1 (26.22)	22.3 (22.16)
N	6.5 (6.42)	5.3 (5.22)	5.9 (5.83)	7.8 (7.65)	6.6 (6.47)
B	2.4 (2.48)	2.1 (2.02)	2.4 (2.25)	3.1 (2.95)	2.8 (2.50)
略号	DBU-BSA	DBU-BHNA	DBU-BOHN	2MZ-BSA	BDMA-BSA

^{*}1,8-ジアザビシクロ [5,4,0] ウンデセ-7-エン^{**}メチルセルソルブ^{***}() 内数値は理論値を示す

【0044】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、常温において触媒作用を発現することなく、長期間にわたって樹脂組成物を安定に保存することが可能であり、成形時に加熱すると優れた触媒作用を発揮して、良好な硬化性、成形性及び高品質な成形品を与えることのできる潜伏性触媒を、第3アミンまたは複素環式含窒素化合物、プロトン供与体、およびホウ酸と言う、比較的安価な原料を用い、かつ穏和な条件下で簡便に、高純度・高収率で合

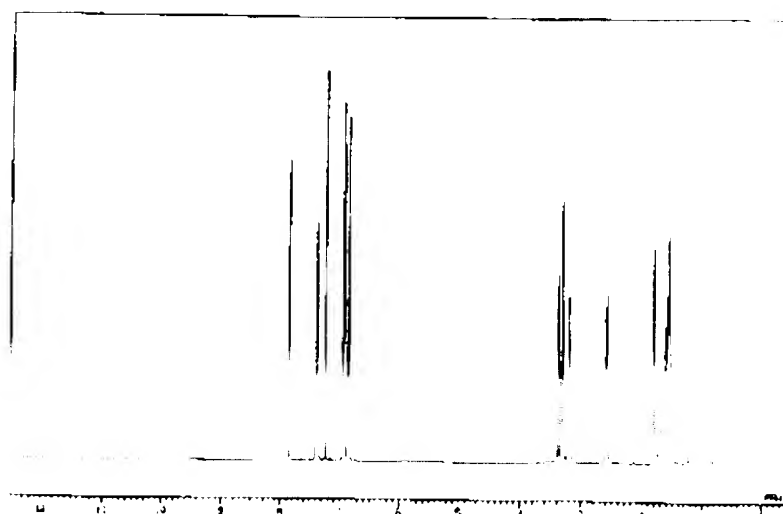
* 成することが可能であり、電気・電子部品用エポキシ樹脂やマレイミ樹脂組成物の潜伏性触媒の製造方法として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で合成したDBU-BSAの示差走査熱量分析(DSC)結果である。

【図2】実施例1で合成したDBU-BSAの¹H-NMRスペクトルである。

【図2】

図2 実施例1で合成した化合物の¹H-NMRスペクトル

(8)

特開2000-254513

【図1】

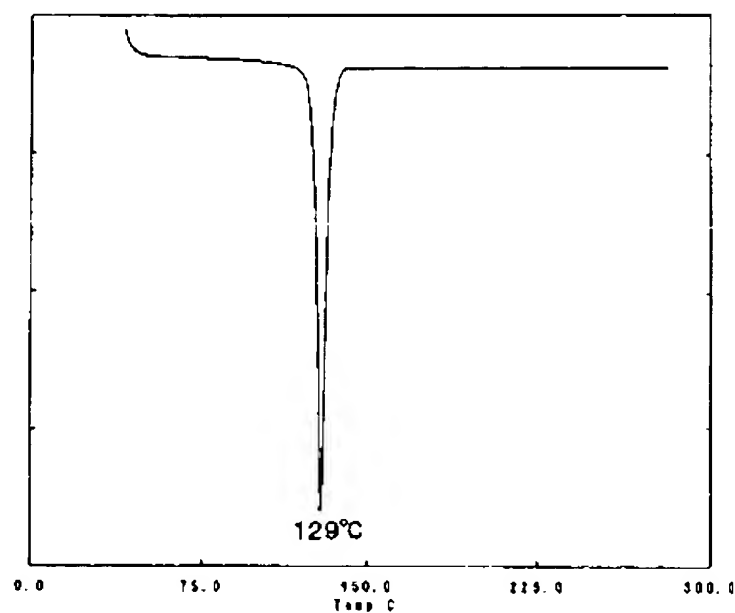


図1 実施例1で合成した化合物の示差走査熱量分析(DSC)